

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002201044  
PUBLICATION DATE : 16-07-02

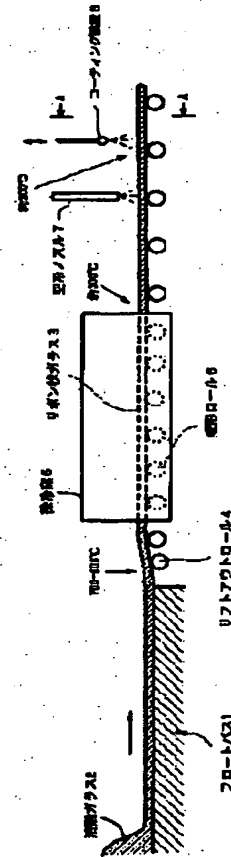
APPLICATION DATE : 22-10-01  
APPLICATION NUMBER : 2001323382

APPLICANT : NIPPON SHEET GLASS CO LTD;

INVENTOR : OBANA SHIGEKI;

INT.CL. : C03C 17/25

TITLE : APPARATUS AND METHOD FOR  
MANUFACTURING  
PHOTO-CATALYTIC GLASS



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an apparatus for manufacturing a float glass having a uniform photocatalytic film on the surface with little modification of manufacturing line of the float glass.

SOLUTION: This method for manufacturing a photocatalytic glass comprises cooling a ribbon-like glass 3 coming out from a slow cooling furnace 5 the surface temperature of which is descended to about 300°C to further lower to about 200°C of surface temperature by an air-cooling nozzle 7, and in this state spraying aqueous titanate solution, preventing the titanate solution from flippingly evaporating. Since the temperature of 300°C is too high giving large difference with the titanate solution although it is the temperature obtainable the objective anatase type titanium oxide, and in case the titanate solution is sprayed at this temperature, the solution is flippingly evaporated instantaneously before uniformly extending on the surface of the ribbon-like glass 3 and hard to form a uniform photocatalytic film.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-201044

(P2002-201044A)

(43) 公開日 平成14年7月16日 (2002.7.16)

(51) Int.Cl.

C 0 3 C 17/25

識別記号

F I

C 0 3 C 17/25

特開2002-201044 (参考)

B 4 G 0 5 9

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-323382 (P2001-323382)

(22) 出願日 平成13年10月22日 (2001.10.22)

(31) 優先権主張番号 特願2000-334047 (P2000-334047)

(32) 優先日 平成12年11月1日 (2000.11.1)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

(72) 発明者 尾花 茂樹

大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

日本板硝子株式会社内

(74) 代理人 100085257

弁理士 小山 有

Fターム (参考) 4G059 AA01 AB13 AB14 AC22 AC30

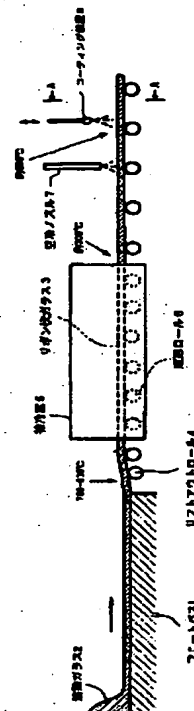
EA04 EB05

(54) 【発明の名称】 光触媒ガラスの製造装置および製造方法

(57) 【要約】

【課題】 フロートガラスの製造ラインの変更をできるだけ少なくして、均一な光触媒被膜を表面に有するフロートガラスの製造装置を提供する。

【解決手段】 徐冷窯5から出てくるリボン状ガラス3の表面温度は約300℃まで降下している。300℃の温度は目的とするアナターゼ型酸化チタンが得られる温度であるが、この温度ではチタン酸水溶液との温度差が依然として大きく、このまま噴霧したのではリボン状ガラス3の表面に均一に広がる前に瞬時に弾かれるように蒸発してしまい均一な光触媒被膜を形成しにくい。そこで、空冷ノズル7によってリボン状ガラス3の表面温度を約200℃まで降下せしめ、この状態でチタン酸水溶液を噴霧する。これによりチタン酸水溶液が弾かれるように蒸発するのを防止できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熔融ガラスを流し出すフロートバスの下流側に徐冷窯を配置したフロートガラスの製造装置であって、前記徐冷窯の下流側にリボン状ガラス表面にチタン酸溶液を噴霧する噴霧装置を配置したことを特徴とする光触媒ガラスの製造装置。

【請求項2】 熔融ガラスを流し出すフロートバスの下流側に徐冷窯を配置したフロートガラスの製造装置であって、前記徐冷窯の下流側に徐冷窯から送り出されるリボン状ガラス表面を急冷する冷却手段を配置し、この冷却手段の直後にリボン状ガラス表面にチタン酸溶液を噴霧する噴霧装置を配置したことを特徴とする光触媒ガラスの製造装置。

【請求項3】 熔融ガラスを流し出すフロートバスの下流側に徐冷窯を配置したフロートガラスの製造装置であって、前記徐冷窯の下流側に徐冷窯から送り出されるリボン状ガラス表面にチタン酸溶液を噴霧する噴霧装置を配置し、更にこの噴霧装置の下流側にチタン酸溶液のコーティング膜を加熱する加熱装置を配置したことを特徴とする光触媒ガラスの製造装置。

【請求項4】 熔融ガラスを流し出すフロートバスの下流側に徐冷窯を配置したフロートガラスの製造装置であって、前記徐冷窯の下流側に徐冷窯から送り出されるリボン状ガラス表面を急冷する冷却手段を配置し、この冷却手段の直後にリボン状ガラス表面にチタン酸溶液を噴霧する噴霧装置を配置し、更にこの噴霧装置の下流側にチタン酸溶液のコーティング膜を加熱する加熱装置を配置したことを特徴とする光触媒ガラスの製造装置。

【請求項5】 フロートバス上に流し出した熔融ガラスを引き上げて徐冷窯内を通過する間にリボン状ガラスに成形し、徐冷窯から出てくるリボン状ガラスの表面温度が200℃以下となった時点でリボン状ガラスの表面にチタン酸溶液を噴霧しリボン状ガラスが保有する熱で熱分解してアナターゼ型酸化チタン膜を形成することを特徴とする光触媒ガラスの製造方法。

【請求項6】 フロートバス上に流し出した熔融ガラスを引き上げて徐冷窯内を通過する間にリボン状ガラスに成形し、徐冷窯から出てくるリボン状ガラスの表面温度が200℃以下となった時点でリボン状ガラスの表面にチタン酸溶液を噴霧しリボン状ガラスが保有する熱で熱分解してアナターゼ型酸化チタン膜を形成し、このアナターゼ型酸化チタン膜を別途設けた加熱装置によって強制的に加熱することを特徴とする光触媒ガラスの製造方法。

【請求項7】 フロートバス上に流し出した熔融ガラスを引き上げて徐冷窯内を通過する間にリボン状ガラスに成形し、徐冷窯から出てくるリボン状ガラスの表面温度が200℃以下になるまで強制的に冷却してリボン状ガラス表面にチタン酸溶液やチタニアゾルを吹き付け、その後、リボン状ガラスが保有する熱によって表面温度を

自然に300℃以上まで上昇せしめることで、リボン状ガラス表面に光触媒膜を形成することを特徴とする光触媒ガラスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、建造物用、自動車用の窓ガラスあるいは防曇ミラー等に用いられる光触媒被膜を形成したガラスの製造装置及び方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】フロートガラスの製造ラインを利用して、板ガラス表面に金属酸化物被膜を形成する提案が、特開昭54-66914号公報、特開平7-2549号公報及び特開平11-79788号公報になされている。

【0003】特開昭54-66914号公報に提案される内容は、フロートバスと徐冷窯との間にスプレーガン配置し、このスプレーガンから高温のリボン状ガラスの表面に鉄、錫のアルコキシドなどの溶液を供給し、熱分解によってリボン状ガラスの表面に酸化鉄、酸化錫、酸化チタン、酸化珪素などの金属酸化物被膜を形成するものである。

【0004】特開平7-2549号公報に提案される内容は、前記特開昭54-66914号公報と同様に、フロートバスと徐冷窯との間にスプレーガン配置し、このスプレーガンから高温のリボン状ガラスの表面に向けてアセチルアセトナト鉄等の有機金属化合物溶液を供給し、前記同様、熱分解によって紫外線吸収機能を有する薄膜を形成するものである。

【0005】特開平11-79788号公報に提案される内容は、徐冷窯の入り口付近にノズルを配置し、このノズルからチタンの有機化合物蒸気をリボン状ガラスの表面に吹付けて酸化チタン被膜を形成するものである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】酸化チタンは光触媒活性を有し、各種用途が考えられている。一方、酸化チタンにはアナターゼ型、ルチル型及びブルックイト型の結晶型があり、このうち有効な光触媒活性を示すのはアナターゼ型に限られる。そして、結晶型は焼成温度に依存し、アナターゼ型の酸化チタンを得るには800℃以下でなければならず、好ましい温度としては600℃以下である。

【0007】フロートガラスの製造ラインをそのまま利用して板ガラスの表面に光触媒活性を有する酸化チタン被膜を形成するために、特開昭54-66914号公報或いは特開平7-2549号公報に提案されるスプレーを利用して、酸化チタン溶液をリボン状ガラス表面に噴霧すると、リボン状ガラスはフロートバスから引き上げられた直後であるので800℃よりは低いが700℃近くまで温度が高くなっている。このような高温のリボン状ガラス表面に酸化チタン溶液を噴霧した場合、一部がルチル型になりやすい。

【0008】また、特開平11-79788号公報に開示される装置では、徐冷窯内の入り口付近にノズル（スプレー）を設けているので、特開昭54-66914号公報や特開平7-2549号公報よりも低温となるので、アナターゼ型の酸化チタン被膜を形成するには適している。

【0009】しかしながら、低温になるといっても徐冷窯の入り口付近の温度は通常600℃程度（実施例では570～580℃）になっており、噴霧される酸化チタン溶液（ガス化しているものも含む）との温度差は大きい。この温度差が大きいと、酸化チタン溶液がリボン状ガラス表面に接触した瞬間に弾かれるように蒸発してしまい、酸化チタンの被膜の厚さが不均一になったり、まだら模様のような被膜が形成される原因となる。

【0010】また、温度差が大きいと熱衝撃でガラスが割れるおそれもあり、大量の酸化チタン溶液を塗布することができず、このため光触媒機能を発揮し得る厚さ（0.1μm以上）の膜厚を確保することができない。また、酸化チタン溶液の組成によっては、被膜強度の点においても問題がある。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、請求項1に係る光触媒ガラスの製造装置は、熔融ガラスを流し出すフロートバスの下流側に徐冷窯を配置したフロートガラスの製造装置の前記徐冷窯の下流側に、リボン状ガラス表面にチタン酸溶液を噴霧する噴霧装置を配置した。

【0012】徐冷窯の下流側でチタン酸溶液を噴霧する構成とすることで、表面温度はチタン酸溶液を弾くことなく、且つガラスの内部温度を利用してアナターゼ型酸化チタン膜を形成することが可能になる。

【0013】尚、徐冷窯から出てくるリボン状ガラスの表面温度は約300℃であるが、請求項2に記載したように、徐冷窯の下流側に冷却手段を配置することで、アナターゼ型酸化チタン膜を形成するのに好適な温度、具体的には約200℃までラインの長さを延長することなく容易に下げることが可能になる。

【0014】また、請求項3に係る光触媒ガラスの製造装置は、熔融ガラスを流し出すフロートバスの下流側に徐冷窯を配置したフロートガラスの製造装置であって、前記徐冷窯の下流側に徐冷窯から送り出されるリボン状ガラス表面にチタン酸溶液を噴霧する噴霧装置を配置し、更にこの噴霧装置の下流側にチタン酸溶液のコーティング膜を加熱する加熱装置を配置したこのようにチタン酸溶液のコーティング膜を加熱することで、強固なアナターゼ型酸化チタン膜を形成することができる。

【0015】また、請求項4に係る光触媒ガラスの製造装置は、熔融ガラスを流し出すフロートバスの下流側に徐冷窯を配置したフロートガラスの製造装置であって、前記徐冷窯の下流側に徐冷窯から送り出されるリボン状

ガラス表面を急冷する冷却手段を配置し、この冷却手段の直後にリボン状ガラス表面にチタン酸溶液を噴霧する噴霧装置を配置し、更にこの噴霧装置の下流側にチタン酸溶液のコーティング膜を加熱する加熱装置を配置した。この装置は、前記請求項2と請求項3の装置の利点を兼ね備える。

【0016】また、請求項5に記載の光触媒ガラスの製造方法は、フロートバス上に流し出した熔融ガラスを引き上げて徐冷窯内を通過する間にリボン状ガラスに成形し、徐冷窯から出てくるリボン状ガラスの表面温度が200℃以下となった時点でリボン状ガラスの表面にチタン酸溶液を噴霧しリボン状ガラスが保有する熱で熱分解してアナターゼ型酸化チタン膜を形成するようにした。アナターゼ型酸化チタン膜の形成は、チタン酸溶液を熱分解できる温度以上であれば、できるだけ低くすることで均一な膜を形成することができる。

【0017】また、請求項6に記載の光触媒ガラスの製造方法は、フロートバス上に流し出した熔融ガラスを引き上げて徐冷窯内を通過する間にリボン状ガラスに成形し、徐冷窯から出てくるリボン状ガラスの表面温度が200℃以下となった時点でリボン状ガラスの表面にチタン酸溶液を噴霧しリボン状ガラスが保有する熱で熱分解してアナターゼ型酸化チタン膜を形成し、このアナターゼ型酸化チタン膜を別途設けた加熱装置によって強制的に加熱するようにした。チタン酸溶液が熱分解して形成されるアナターゼ型酸化チタン膜を加熱することで膜強度が向上する。

【0018】また、請求項7に記載の光触媒ガラスの製造方法は、フロートバス上に流し出した熔融ガラスを引き上げて徐冷窯内を通過する間にリボン状ガラスに成形し、徐冷窯から出てくるリボン状ガラスの表面温度が200℃以下になるまで強制的に冷却してリボン状ガラス表面にチタン酸溶液やチタニアゾル（微粒子分散コーティング液）を吹き付け、その後、リボン状ガラスが保有する熱によって表面温度を自然に300℃以上まで上昇せしめることで、リボン状ガラス表面に光触媒膜を形成するようにした。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を添付図面に基づいて説明する。図1は本発明に係る光触媒ガラスの製造装置の全体図、図2は図1のA-A方向矢視図である。フロート法による板ガラスの製造は、図1に示すように、鉛等の熔融金属を入れたフロートバス1中に、窒素と水素の混合ガス雰囲気下、熔融ガラス2を連続的に流し込む。すると、熔融ガラス2は熔融金属液の表面に一樣に広がり、一定幅のリボン状ガラス3となって徐々に冷却されながらフロートバス1出口へ向かう。このフロートバス1出口付近では、ガラスはロールに載せても変形しない600℃程度に冷やされている。そして、フロートバス1を出たガラスはリフトアウトロール

4を経由して徐冷窯5内に送られ成形ロール6上を下流側へ送られる。

【0020】本実施例においては、徐冷窯5よりも下流側にリボン状ガラス3の表面を急冷する空冷ノズル7を配置し、更にこの空冷ノズル7の直後にコーティング装置8を設けている。尚、空冷ノズル7を配置せずに、徐冷窯5の下流側に所定の間隔をあけてコーティング装置8を設けてもよい。

【0021】コーティング装置8は多数のノズルを形成したパイプ部材の両端に、ポンプを介してタンク内のチタン酸水溶液を供給するようにし、特にこの実施例にあってはチタン酸水溶液を供給する配管の途中に超音波ネブライザ等のミスト化装置を配置し、ミスト状にしたチタン酸水溶液をノズルまで供給するようにし、チタン酸水溶液が均一にリボン状ガラス表面に噴霧される構成としている。また、噴霧装置は昇降自在とされ、ガラスの板厚或いは目的とする光触媒被膜の厚さに自由に応じることが可能とされている。

【0022】以上において、徐冷窯5から出てくるリボン状ガラス3の表面温度は約300℃まで低下している。300℃の温度は目的とするアナターゼ型酸化チタンが得られる温度であるが、この温度ではチタン酸水溶液との温度差が依然として大きく、このまま噴霧したのではリボン状ガラス3の表面に均一に広がる前に瞬時に弾かれるように蒸発してしまい均一な光触媒被膜を形成しにくい。

【0023】そこで、本発明にあっては空冷ノズル7によってリボン状ガラス3の表面温度を約200℃まで低下せしめ、この状態でチタン酸水溶液を噴霧する。これによりチタン酸水溶液が弾かれるように蒸発するのを防止できる。

【0024】なお、空冷ノズル7によって冷却するのはリボン状ガラス3の表面のみであり、内部は高温のままである。チタン酸水溶液が光触媒性を発揮するアナターゼ型 $TiO_2$ 膜に変態するには熱分解されることが必要で、これにはガラスの保有熱を利用するので、内部まで冷却することは好ましくない。この点、空冷ノズル7による冷却は表面のみになるので好都合である。

【0025】前記チタン酸水溶液としては、ペルオキシチタン酸および／またはチタンペロキソクエン酸アンモニウム水和物を主成分とするものが好ましい。これらのチタン酸は結晶性がなく不定形のため、内部応力を発生することなくガラス表面に強固に付着する。

【0026】また、これらのチタン酸水溶液は有機物を含まないため、従来使用されてきた有機チタン酸の焼結による $TiO_2$ 膜の形成と異なり、有機物の燃焼に起因する炭素化合物の残渣がない。したがって、光触媒活性が高い上に、有機物の吸収による着色がなく、透明性に優れた光触媒膜が得られる。さらに、取り扱いが容易であること、高温のリボン状ガラス表面へ噴霧しても引

火、爆発等の危険がないこと等の優れた特徴がある。

【0027】チタン酸水溶液の濃度は1～20重量%が好ましく、さらに好ましくは2～10重量%である。この濃度が1%未満では光触媒機能を発揮し得る膜厚

(0.1 $\mu m$ )を達成できないことがある。また、20重量%を超えると、粘性が高くなるため、均一な膜厚分布を得られない場合がある。

【0028】更に、リボン状ガラス表面に形成する $TiO_2$ 膜の厚さは、0.1～1.0 $\mu m$ が好ましく、さらに好ましくは0.2～0.5 $\mu m$ である。膜厚が0.1 $\mu m$ 未満では十分な光触媒活性を発揮できないことがあり、一方、1.0 $\mu m$ を超えると光彩やヘイズが高くなって実用に適さない場合がある。

【0029】上記膜厚を、通常のスプレー装置で均一に形成するのはかなり困難である。均一な膜厚を得るためには、チタン酸水溶液をミスト化して噴霧するのが有効であり、そのための噴霧装置として好ましいのは前記した超音波ネブライザである。超音波ネブライザによれば、超音波発振子を振動させてチタン酸水溶液をミスト化し、それをキャリアである空気に乗せてガラスリボン上へ噴霧することが容易である。超音波ネブライザを使用すると、チタン酸水溶液のミストの径は1 $\mu m$ 程度になり、これをガラス表面に供給することができる。

【0030】キャリアとして用いる空気は、ガラスリボン温度よりも若干高い温度で使うことが好ましい。その理由は、ミストが気相中で凝集するのを防止し、ペルオキシチタン酸やチタンペロキソクエン酸アンモニウム水和物がガラス基材上に供給された後、ガラス基板上で多数の核を形成し、熱分解反応を簡潔させるほうが、これら原料を熱分解させて、均一な $TiO_2$ 膜を形成するのに効果的だからである。

【0031】図3は別実施例を示す図1と同様の図であり、図1に示す装置にあってはガラスの保有熱を利用してチタン酸水溶液を熱分解して光触媒性を発揮するアナターゼ型 $TiO_2$ 膜に変態せしめていたが、この実施例にあってはコーティング装置8の下流側に、ガスバーナや赤外線ヒータなどの表面加熱装置9を配置している。このように、コーティング後に加熱することで $TiO_2$ 膜の強度が向上する。

【0032】図4は更なる別実施例を示す図1と同様の図であり、この実施例にあっては、空冷ノズル7と加熱装置9の両方を配置している。

【0033】

【発明の効果】以上に説明したように本発明によれば、チタン酸溶液が熱分解する温度以上でできるだけ低い温度でアナターゼ型酸化チタン膜を形成するようにしたので、リボン状ガラスの表面温度との差が小さくなり、チタン酸溶液がリボン状ガラスの表面に接触した際に弾かれるような瞬時の蒸発現象が起らず、極めて均一な酸化チタン膜が得られる。

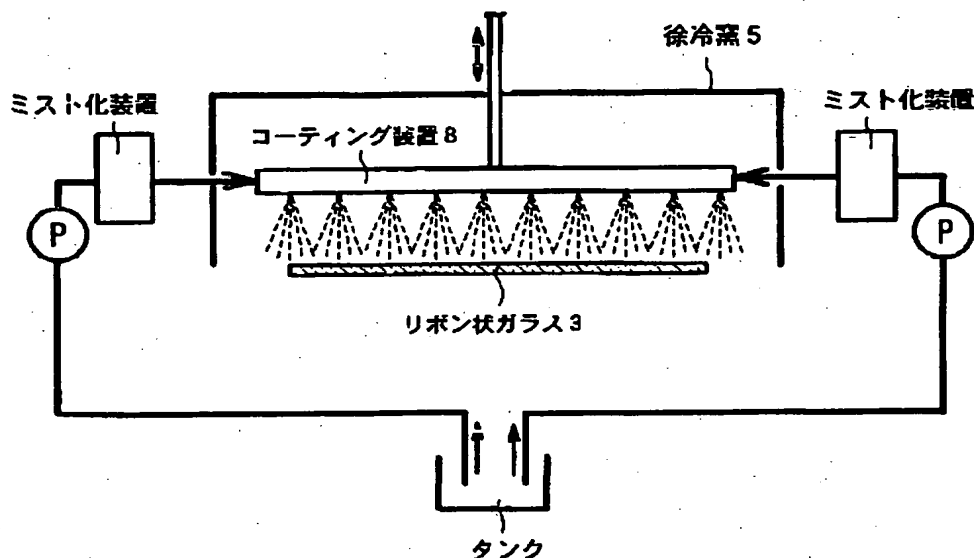
【0034】また、コーティング装置の下流側に表面加熱装置を配置して、形成された酸化チタン被膜を加熱するようにしたので、膜強度を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

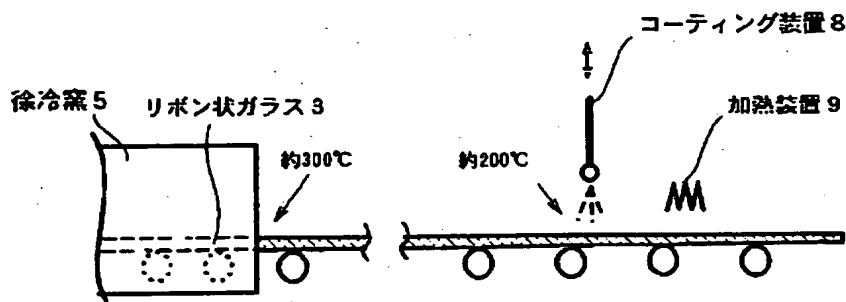
【図1】本発明に係る光触媒ガラスの製造装置の全体側面図

【図2】図1のA-A方向矢視図

【図2】



【図3】



【図3】別実施例に係る光触媒ガラスの製造装置

【図4】別実施例に係る光触媒ガラスの製造装置

1…フロートバス、2…溶融ガラス、3…リボン状ガラス、4…リフトアウトロール、5…徐冷窯、6…成形ロール、7…空冷ノズル、8…コーティング装置、9…表面加熱装置。

【図1】

